

PRODUCTION OF 1-HEXENE**Publication number:** JP7149677**Publication date:** 1995-06-13**Inventor:** KAWASHIMA RIICHIRO; NAKAMURA HIROFUMI**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP**Classification:**

- international: *B01J31/14; C07B61/00; C07C2/30; C07C11/107; C08F4/06; C08F4/22; C08F4/69; C10G50/00; B01J31/12; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C08F4/00; C10G50/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C11/107; B01J31/14; C07C2/30; C08F4/22; C10G50/00*

- European: *C07C2/30*

Application number: JP19930329671 19931130**Priority number(s):** JP19930329671 19931130[Report a data error here](#)**Abstract of JP7149677**

PURPOSE:To obtain a process for the production of an alpha-olefin oligomer such as 1-hexene in high yield and selectivity on an industrial scale at a low cost and especially improved to facilitate the separation of by-product polymers. **CONSTITUTION:**1-Hexene is produced by the oligomerization reaction of ethylene using a chromium-based catalyst consisting of at least a combination of a chromium compound, an amine or a metal amide and an alkylaluminum compound under $\geq 10 \text{ kg/cm}^2$ pressure in a reaction solvent having a boiling point higher than that of 1-hexene. The obtained alpha-olefin oligomer composition containing 1-hexene is subjected to degassing treatment and depressurized to $\leq 3 \text{ kg/cm}^2$ and the by-product polymers are separated from the product.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-149677

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

| | | | | |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 7 C 11/107 | | 9280-4H | | |
| B 0 1 J 31/14 | X | 7508-4G | | |
| C 0 7 C 2/30 | | | | |
| C 0 8 F 4/22 | MEK | | | |
| C 1 0 G 50/00 | | 6958-4H | | |

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-329671

(22) 出願日 平成5年(1993)11月30日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 川島 理一郎

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成
株式会社水島工場内

(72) 発明者 中村 宏文

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成
株式会社水島工場内

(74) 代理人 弁理士 岡田 数彦

(54) 【発明の名称】 1-ヘキセンの製造方法

(57) 【要約】

【目的】高収率かつ高選択率で1-ヘキセン等の α -オレフィン低重合体を製造することが出来、特に、副生ポリマーの分離操作を容易に行い得る様に改良された工業的有利な1-ヘキセンの製造方法を提供する。

【構成】クロム系触媒を使用したエチレンの低重合反応による1-ヘキセンの製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、1-ヘキセンより高沸点の反応溶媒中、10 Kg/cm²以上の加圧下でエチレンの低重合を行い、1-ヘキセンを含有する α -オレフィン低重合体組成物を得、次いで、脱ガス処理して3 Kg/cm²以下まで降圧した後、副生ポリマーの分離を行うことを特徴とする1-ヘキセンの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒を使用したエチレンの低重合反応による1-ヘキセンの製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、1-ヘキセンより高沸点の反応溶媒中、10Kg/cm²以上の加圧下でエチレンの低重合を行い、1-ヘキセンを含有する α -オレフィン低重合体組成物を得、次いで、脱ガス処理して3Kg/cm²以下まで降圧した後、副生ポリマーの分離を行うことを特徴とする1-ヘキセンの製造方法。

【請求項2】 クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない状態でエチレンとクロム系触媒とを接触させる請求項1に記載の1-ヘキセンの製造方法。

【請求項3】 脱ガス処理を0.2Kg/cm²以下となるまで行う請求項1又は2に記載の1-ヘキセンの製造方法。

【請求項4】 α -オレフィン低重合体組成物中の1-ヘキセンの含有量が85重量%以上である請求項1〜3の何れかに記載の1-ヘキセンの製造方法。

【請求項5】 反応溶媒が炭素数7以下の直鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素である請求項1〜4の何れかに記載の1-ヘキセンの製造方法。

【請求項6】 反応温度が70℃以下である請求項1〜5の何れかに記載の1-ヘキセンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、1-ヘキセンの製造方法に関するものであり、詳しくは、クロム系触媒を使用したエチレンの低重合反応による1-ヘキセンの製造方法であって、特に、副生ポリマーの分離操作を容易に行い得る様に改良された工業的有利な1-ヘキセンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、エチレン等の α -オレフィンの低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物の組み合わせから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、一般式MX_nで表され、クロムを含むVIA族の遷移金属化合物(M)とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド(X)から成る触媒系により、エチレンから1-ヘキセンを得る方法が記載されている。

【0003】また、特開平3-128904号公報には、クロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物と金属アルキル又はLewis酸とを予め反応させて得られた触媒を使用して α -オレフィンを三量化する方法が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭43-18707号公報に記載された方法では、1-ヘキセンと同時に副生するポリエチレンの量が多く、ポリエチレンの副生量を少なくした条件では、触媒活性が低下するという問題がある。また、特開平3-128904号公報に記載された方法では、ポリエチレン等の副生ポリマーは少ないが、触媒活性が十分でないという問題がある。

【0005】また、工業的な実施においては、副生ポリマーの分離を効率良く行うことも重要である。すなわち、エチレン等の α -オレフィンの低重合方法は、通常、加圧下で実施され、その後に行われる副生ポリマーの分離は、降圧することなく、反応における圧力を殆ど維持したまま行われている。その理由は、従来法による1-ヘキセンの製造においては、1-ヘキセンの収率が十分ではなく、15重量%程度以上の多量の低沸点成分(1-ブテン)の副生を伴い、従って、反応後に常圧付近まで降圧した場合は、未反応エチレンからの1-ブテン(沸点:-6.47℃)の蒸留分離に必要な冷却負荷が大きくなるからである。

【0006】従って、従来法による場合は、反応後、降圧することなく、副生ポリマーの分離を行った後、1-ブテンの蒸留分離を行い、その後の単位操作において漸次降圧せざるを得ない。しかしながら、副生ポリマーの分離を加圧状態で実施する方法は、特殊な固液分離装置を必要とするばかりか、操作性も悪く、時として、固液分離装置が副生ポリマーによって閉塞する等の多大な不利益がある。

【0007】本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、高収率かつ高選択率で1-ヘキセンを製造することが出来、特に、副生ポリマーの分離操作を容易に行い得る様に改良された工業的有利な1-ヘキセンの製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のクロム系触媒を使用するならば、1-ヘキセン以外の α -オレフィン低重合体、特に、1-ブテンの副生を抑制して1-ヘキセンを高収率で得ることが出来るため、1-ブテンを回収する必要があるばかりか、常圧蒸留で回収する場合においても、蒸留分離に必要な冷却負荷を著しく軽減し得るとの知見を得た。

【0009】本発明は、上記の知見を基に完成されたものであり、その要旨は、クロム系触媒を使用したエチレンの低重合反応による1-ヘキセンの製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、1-ヘキセンより高沸点の反応溶媒中、10Kg/cm²以上の加圧下でエチレンの低重合を行い、1-ヘキセンを含有する α -

オレフィン低重合体組成物を得、次いで、脱ガス処理して 3 Kg/cm^2 以下まで降圧した後、副生ポリマーの分離を行うことを特徴とする1-ヘキセンの製造方法に存する。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、高収率かつ高選択率で1-ヘキセンを製造するため、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用する。そして、本発明の好ましい態様においては、後述の様に、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様でエチレンとクロム系触媒とを接触させる。

【0011】本発明で使用するクロム化合物は、一般式 CrX_n で表される。但し、一般式中、Xは、任意の有機基または無機の基もしくは陰性原子、nは1~6の整数を表し、そして、nが2以上の場合、Xは同一または相互に異なってもよい。クロムの価数は0価ないし6価であり、上記の式中のnとしては2以上が好ましい。

【0012】有機基としては、炭素数が通常1~30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシ基、β-ジケトナート基、β-ケトカルボキシ基、β-ケトエステル基およびアミド基などが例示される。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラール基などが挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲンなどが挙げられる。

【0013】好ましいクロム化合物は、クロムのアルコキシ塩、カルボキシ塩、β-ジケトナート塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン化合物であり、具体的には、クロム(IV)tert-ブトキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)、 $\text{Cr}(\text{PhCOCHCOPh})_3$ (但し、ここでPhはフェニル基を示す。)、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_3)_3$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロムなどが挙げられる。

【0014】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0015】窒素含有化合物としては、ニトリル、アミ

ン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0016】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0017】リン含有化合物としては、ヘキサメチルフォスフォルアミド、ヘキサメチルフォスフォラストリアミド、トリエチルフォスファイト、トリブチルフォスフィンオキシド、トリエチルフォスフィン等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルフォキシド、テトラメチレンスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0018】従って、クロム化合物と電子供与体から成る錯体例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{dioxane}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{n-C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)$ 、 $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PPh}_3$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$ 等が挙げられる。

【0019】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶性化合物が好ましく、クロムのβ-ジケトナート塩、カルボン酸塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、β-ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的には、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{CCH}_3(\text{OCH}_3))$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{CC}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3))$ 、 CpCrCl_2 (ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{Cp}^*\text{CrClCH}_3)_2$ (ここでCp*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{CH}_3)_2\text{CrC}$

1等が例示される。

【0020】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することも出来るが、担体に担持させずに、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好ましい。すなわち、エチレンの後述する好ましい低重合反応に従い、特定の接触態様でクロム系触媒を使用するならば、クロム化合物の担体への担持を行わなくとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持させずに使用する場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量（担体と触媒成分の合計量）の増大と言う問題をも回避することが出来る。

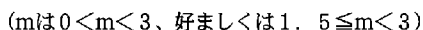
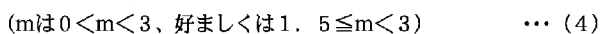
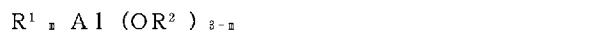
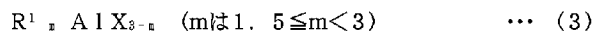
【0021】本発明で使用するアミンは、1級または2級のアミンである。1級アミンとしては、アンモニア、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス（トリメチルシリル）アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2，5-ジメチルピロール、3，4-ジメチルピロール、3，4-ジクロロピロール、2，3，4，5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

【0022】本発明で使用する金属アミドは、1級または2級のアミンから誘導される金属アミドであり、具体的には、1級または2級のアミンとIA族、IIA族、*



【0025】式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数が通常1～15、好ましくは1～8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子を表し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である数を表す。

【0026】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式（2）で示されるトリアルキル※



【0028】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。これらの中、ポリマーの副生が少ないと言う点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0029】本発明においては、先ず、上記の各触媒成

* I I I B族およびI V B族から選択される金属との反応により得られるアミドである。斯かる金属アミドとしては、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス（トリメチルシリル）アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリド、カリウムピロリジド、アルミニウムジエチルピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド等が挙げられる。

【0023】本発明においては、2級のアミン、2級のアミンから誘導される金属アミド又はこれらの混合物が好適に使用される。特に、2級のアミンとしては、ピロール、2，5-ジメチルピロール、3，4-ジメチルピロール、3，4-ジクロロピロール、2，3，4，5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、2級のアミンから誘導される金属アミドとしては、アルミニウムピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリドが好適である。そして、ピロール誘導体の中、ピロール環に炭化水素基を有する誘導体が特に好ましい。

【0024】本発明において、アルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式（1）で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

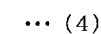
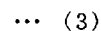
【化1】



※アルミニウム化合物、一般式（3）で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式（4）で示されるアルコキシルアルミニウム化合物、一般式（5）で水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中の R^1 、Xおよび R^2 の意義は前記と同じである。

【0027】

【化2】



分から成る触媒系を使用して反応溶媒中でエチレンの低重合反応を行って1-ヘキセンを含有する α -オレフィン低重合体組成物を得る。

【0030】クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当たり、通常 $0.1 \times 10^{-3} \sim 5 \text{ g}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \sim 2 \text{ g}$ の範囲とされる。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物1g当たり、通常 0.1 mmol 以上であるが、触媒活性および三量体

の選択率の観点から、5mmol以上とするのがよい。そして、上限は、通常50molである。また、アミン又は金属アミドの使用量は、クロム化合物1g当たり、通常0.001当量以上であり、好ましくは0.005～1000当量、更に好ましくは0.01～100当量の範囲とされる。

【0031】本発明においては、エチレンとクロム系触媒との接触は、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で行うのが好ましい。斯かる接触態様によれば、選択的に三量化反応を行わせ、原料エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることが出来る。本発明によれば、 α -オレフィン低重合体組成物中の1-ブテンの含有量(副生量)を10重量%以下に抑え、1-ヘキセンの含有量を70重量%以上、更には85重量%以上に高めることが出来る。

【0032】上記の特定の接触態様は、具体的には、「アミン又は金属アミド」についてアミンを以て表した場合、(1)アミン及びアルキルアルミニウム化合物を含む溶液中にエチレン及びクロム化合物を導入する方法、(2)クロム化合物およびアミンを含む溶液中にエチレン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、(3)クロム化合物を含む溶液中にエチレン、アミン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、(4)アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中にエチレン、クロム化合物およびアミンを導入する方法、(5)クロム化合物、アミン、アルキルアルミニウム化合物およびエチレンをそれぞれ同時かつ独立に反応器に導入する方法などによって行うことが出来る。そして、上記の各溶液は、反応溶媒を使用して調製される。

【0033】なお、上記において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的なエチレン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様が維持されることを意味する。

【0034】クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触する態様でクロム系触媒を使用した場合にエチレンの低重合反応の活性が低くなる理由は、未だ詳らかではないが、次の様に推定される。

【0035】すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウムを接触させた場合、クロム化合物に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、斯かる反応によって生成するアルキル-クロム化合物は、通常の方法で生成するアルキル-クロム化合物と異なり、それ自身不安定である。そのため、アルキル-クロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、エチレンの低重合反応には不適当な脱メタル化が惹起され、エチレンの低重合反応の活性が低下する。

【0036】本発明において、反応溶媒としては、1-ヘキセンより高沸点の溶媒が使用される。具体的には、

ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の直鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等の鎖状塩素化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。

【0037】特に、溶媒としては、炭素数が7以下の直鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することが出来、更に、脂環式炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られると言う利点がある。

【0038】反応温度としては、0～70℃の範囲が好ましい。反応溶媒として、炭素数が7以下の直鎖状飽和炭化水素、具体的には、ヘキサン又はヘプタンを使用し、70℃以下の反応温度を採用するならば、反応液中の副生ポリマーの形状が顆粒状となり、副生ポリマーの固液分離を容易に行うことが出来る。一方、反応圧力は、10～250kg/cm²の範囲から選択し得るが、通常は、100kg/cm²の圧力で十分である。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5～6時間の範囲とされる。また、反応形式は、回分式、半回分式または連続式の何れであってもよく、反応時に水素を共存させるならば、触媒活性および三量体の選択率の向上が認められので好ましい。

【0039】次いで、本発明においては、脱ガス処理して3Kg/cm²以下まで降圧した後、副生ポリマーの分離を行う。3Kg/cm²以下まで降圧するならば、比較的簡単な固液分離装置の使用が可能であり、また、副生ポリマーによる固液分離装置の閉塞の恐れも殆どない。しかしながら、高压容器の取扱上の法規の点からは、第2種高压容器とされる1.9Kg/cm²以下まで降圧するのが好ましく、更には、0.2Kg/cm²以下まで降圧するならば、殆ど常圧と同等の操作を行い得るため、一層好ましい。

【0040】反応液中の副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分離装置を適宜使用し、副生ポリマーを溶解させることなく行われる。固液分離装置としては、濾過機または遠心分離機を使用するのが好ましい。そして、副生ポリマーが顆粒状の場合、その分離除去先立ち、反応液を攪拌して副生ポリマーを分散させるならば、副生ポリマーの粒径をコントロールすることが出来る。一方、1-ヘキセンと反応溶媒との蒸留分離は、公知の蒸留装置を使用して行われる。蒸留形式は、回分式または連続的の何れであってもよく、1-ヘキセンは、蒸留塔の塔頂から留出される。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0042】実施例1

150℃の乾燥器で加熱乾燥した2.4 リットルのオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空窒素置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒フィード管を備えた攪拌機を取り付けておいた。n-ヘプタン(980ml)、ピロール(1.244mmo1)のn-ヘプタン溶液、トリエチルアルミニウム(2.000mmo1)のn-ヘプタン溶液をオートクレーブの胴側に仕込み、一方、触媒フィード管にn-ヘプタンにて溶液化したクロム(III)2-エチルヘキサノエート(200mg、0.420mmo1)を仕込んだ。n-ヘプタンの全体量は1リットルであった。

【0043】まず、オートクレーブを60℃に加熱し、次いで、60℃でエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ胴側に導入されてエチレンの低重合が開始された。全圧が35Kg/cm²となる迄エチレンを導入し、その後、全圧を35Kg/cm²に、温度を60℃に維持した。1時間後、オートクレーブ中にエタノールを圧入して反応を停止した。

【0044】オートクレーブの圧力を解除して脱ガスを行った後、圧力を常圧とし、濾過機によって反応液中の副生ポリマー(主としてポリエチレン)を分離除去して反応溶媒とα-オレフィン低重合体組成物を含有する反応液を回収した。なお、本実施例においては、副生ポリマーの形状は顆粒状であり、極めて良好に濾過操作を行うことが出来た。ガスクロマトグラフによるα-オレフィン低重合体の組成分析の結果などを表1に示した。

【0045】表中、溶媒種類の「HP」はn-ヘプタンを表し、触媒効率の単位は、g-エチレン/1g-クロム化合物、触媒活性の単位は、g-エチレン/1g-クロム・Hrである。また、触媒成分モル比は、Cr化合物

物：ピロール：トリエチルアルミニウムのモル比を表す。

【0046】

【表1】

| 実 施 例 | |
|----------------------------------|-------|
| 1 | |
| 溶媒種類(量:L) | HP(1) |
| 反応温度(℃) | 60 |
| 触媒成分モル比 | 1:3:5 |
| エチレン圧(Kg/cm ²) | 35 |
| 反応時間(Hr) | 1.0 |
| <生成物量(g)> | 57.4 |
| <組成分布(wt%)> | |
| C ₄ | 2.7 |
| C ₆ 全体 | 90.2 |
| C ₆ 中の1-hexen 含量(wt%) | 99.2 |
| C ₈ | 2.5 |
| C ₁₀ | |
| C ₁₀₋₂₀ | 4.3 |
| C ₂₂₋₃₀ | 0.1 |
| Wax | 0 |
| <PE> | 0.4 |
| <触媒効率> | 287 |
| <触媒活性> | 2758 |

【0047】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、特定のクロム系触媒を使用することにより、1-ヘキセン以外のα-オレフィン低重合体の副生を抑制して1-ヘキセンを高収率で得ることが出来るため、反応後に行われる副生ポリマーの分離を常圧ないしは低圧下で工業的有利に行うことが出来る。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

// C07B 61/00

識別記号

300

庁内整理番号

FI

技術表示箇所